

4.2 Nachweis mechanisch induzierter Anisotropien durch Diffusionstensor-Bildgebung

Aus der medizinischen NMR-Bildgebung ist bekannt, dass die Kombination von Diffusionsgradienten (Diffusionsbildgebung bzw. Diffusionstensorimaging) mit MRI-Sequenzen (engl. *Magnetic Resonance Imaging*) die Darstellung der eingeschränkten Selbstdiffusion von zellulärem Wasser in Biosystemen erlaubt, da biologische Gewebe meist eine anisotrope Struktur aufweisen. So können in makroskopischen Bereichen mit einer Ortsauflösung der Größenordnung $> 200 \mu\text{m}$ mikroskopische nicht direkt abbildbare Bereiche, die sich jedoch durch anisotrope Diffusion (Einschränkung $< 1 \mu\text{m}$) auszeichnen, dargestellt werden [Mos90].

Ziel ist nun, über die Bestimmung der Selbstdiffusionstensoren des eingelagerten Wassers indirekt Informationen über die Morphologie und evtl. Vorzugsrichtungen in den plastisch deformierten Polymerbereichen zu erhalten bzw. die mechanisch induzierten Mikrostrukturen in dem verstreckten Bereich der POM-Proben nachzuweisen.

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass zur Ermittlung der Diffusionstensoren die Zeiten δ sowie Δ konstant gehalten und nur die Gradientenstärken variiert wurden (siehe Kapitel 2.4.3).

Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurde das stimulierte Echo verwendet. In Kapitel 3.1.7 wurde nachgewiesen, dass die T_1 -Zeit von Wasser in POM deutlich länger ist als seine T_2 -Zeit.

4.2.1 Bestimmung des Bulk-Diffusionstensors

In Kapitel 2.6.5 und 2.6.6 wurden die theoretischen Grundlagen zur Messung sowie zur Bestimmung des Selbstdiffusionstensors eingeschränkter Selbstdiffusion behandelt. Zum Nachweis anisotroper Strukturen im Bulk wurde der verstreckte Bereiche eines POM-Knochens des Typ 3 verwendet. Die Wahl fiel auf diese Probe, da sie eine im Vergleich zu den anderen Proben große Querschnittsfläche vorzuweisen hat, wodurch der Einfluss des NMR-Signals aus der oberflächigen Struktur gegenüber dem aus dem Bulk zurückgedrängt wird. Gleichung 4.1 zeigt den Bulk-Diffusionstensor $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ des Wassers im plastisch deformierten Teil der Probe. Die Wahl des Koordinatensystems zeigt Abbildung 4.7.

$$\underline{\underline{\mathbf{D}}} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{xy} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{xz} & D_{yz} & D_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,5277 & 0,0013 & 0,0126 \\ 0,0013 & 0,2168 & 0,0044 \\ 0,0126 & 0,044 & 0,1792 \end{pmatrix} \times 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (4.1)$$

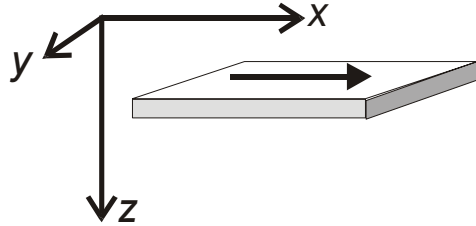


Abbildung 4.7: Darstellung des gewählten Koordinatensystems für alle Diffusionstensoren. Die Verstreckung erfolgte in x-Richtung, das Magnetfeld ist parallel zur z-Achse.

Die Hauptwerte des Diffusionstensors $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ sind eine Größenordnung kleiner als der Wert für freies Wasser ($D_{\text{H}_2\text{O}} = 2,5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$), d.h. das Wasser unterliegt starker Einschränkung.

Betrachtet man die einzelnen Tensorkomponenten, so wird klar, dass in Richtung der Verstreckung (x-Richtung) die Selbstdiffusion des Wassers am wenigstens eingeschränkt ist. In y- und insbesondere in z-Richtung unterliegt die Selbstdiffusion größerer Einschränkung. Die Existenz der Nebendiagonalelemente im Tensor können gegenüber den Hauptdiagonalelementen fast vernachlässigt werden, d.h. das Koordinatensystem wurde gut gewählt und liegt im Wesentlichen parallel zu den Vorzugsrichtungen der ausgebildeten Strukturen.

4.2.2 Diffusionstensorbildgebung

Um nun die Verteilung der Anisotropien über eine Probe zu vermessen, müssen die Selbstdiffusionstensoren $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ lokal - für jeden Bildpunkt - des verstreckten Bereiches ermittelt werden. Dazu wird die PGSTE-Sequenz (vgl. Kapitel 2.4.3) mit einer 2D-Bildgebungssequenz zu einer 3D-Sequenz kombiniert. Da zur Ermittlung des $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ -Tensors noch sechs bis sieben Raumrichtungen des Diffusionsgradienten abgefragt werden müssen, ist

der resultierende Datensatz vierdimensional. Um die relevanten Informationen aus dieser Datenmenge zu extrahieren, wurde die in Kapitel 2.6.7 beschriebene Visualisierungsstrategie verwendet. Im Folgenden wurde die „UFO“-Darstellung gewählt (vgl. Kapitel 2.6.7), da sie im Gegensatz zur Ellipsoiddarstellung (d_1 =Stab; d_2 =Scheibe; d_3 =Kugel für $d_1 > d_2 > d_3$) auch schwächer ausgeprägte Anisotropien besser erkennen lässt.

In Abbildung 4.8 sind nun die Selbstdiffusionstensoren ortsaufgelöst über der Probe als „UFOs“ dargestellt. Bei dieser Darstellung ist neben den in Kapitel 2.6.7 diskutierten Merkmalen zu beachten, dass die „UFOs“ auf einem reduzierten Ortsraster platziert werden und für ein besseres Erkennen alle auf die gleiche Größe skaliert wurden, d.h. sie füllen die Maschenweite des reduzierten Ortsrasters immer vollständig aus. Die Größe der UFOs bzw. Diffusionstensoren wird über eine Falschfarbendarstellung visualisiert. Das nicht diffusionsgewichtete Referenzbild der Probe ist als Grauwert unterlegt.

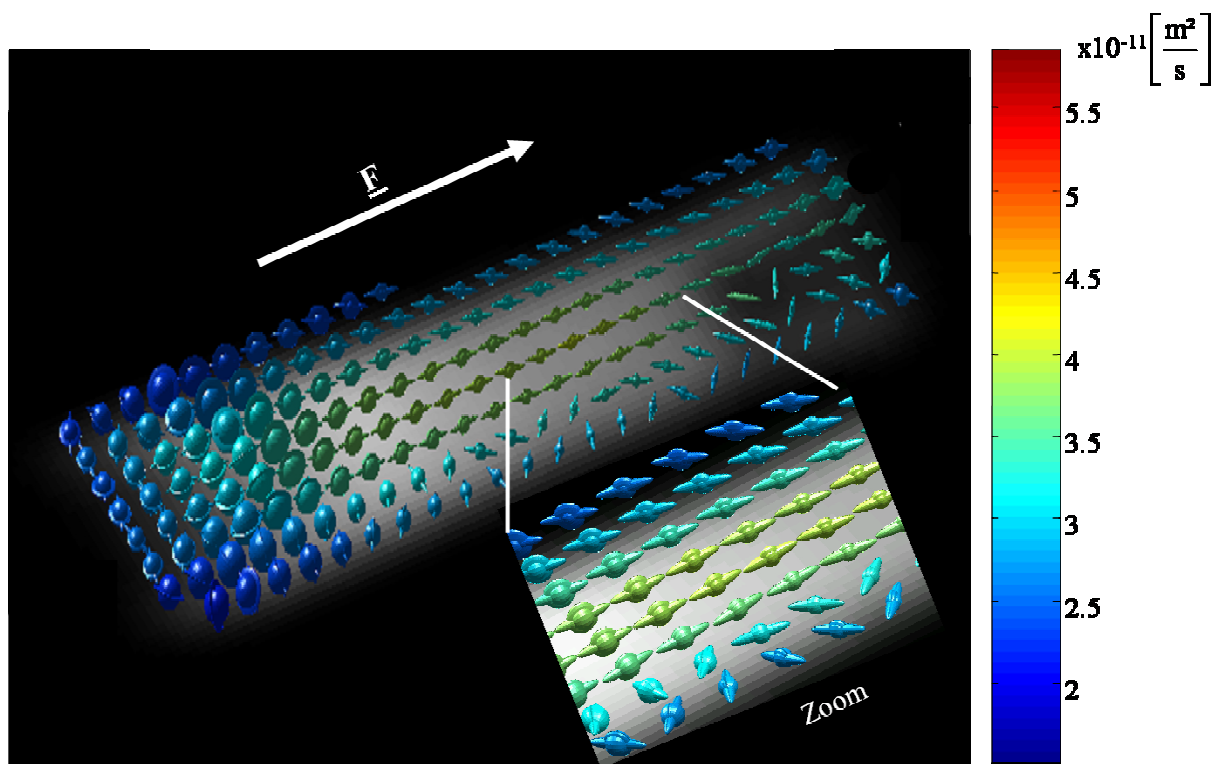


Abbildung 4.8: Graphische Darstellung des Selbstdiffusionstensors durch lokale „UFOs“ auf einem reduzierten Ortsraster. Die Vergrößerung (Zoom) verdeutlicht die Orientierung der „UFOs“ in Verstreckrichtung \underline{F} . Weitere Details der Darstellung finden sich im Text. Bei der Probe handelt es sich um einen verstreckten Knochen des Typ 3, der „necking“-Bereich befindet sich unten links.

Aus Abbildung 4.8 lässt sich erkennen, dass sich die größte Komponente der Diffusionstensoren (Stab) über den gesamten mittleren Probenbereich parallel zur Verstreckrichtung orientiert. Die Anisotropie nimmt vom Neck an im plastisch deformierten Bereich stetig zu. Während im Neck bzw. unverstreckten Bereich (unten links) nahezu isotrope Verhältnisse vorliegen (Kugeln), kommt es in dem Übergangsbereich zu Anisotropien in allen drei Richtungen mit der größten Komponente in Verstreckrichtung (x), der zweitgrößten senkrecht dazu in der Probenebene (y) und der kleinsten entlang der Probendicke (z). Schließlich findet sich im plastisch deformierten Fall eine ausgeprägte Anisotropie in Zugrichtung (x), während die anderen beiden Diffusionskomponenten annähernd gleich groß sind (siehe Stab und Kugel in Zoom). Auch die Größe der Tensoren nimmt in dieser Richtung zu. Während im „Necking“-Bereich Werte von $2\text{--}3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ vorherrschen, finden sich im plastisch deformierten annähernd doppelt so große Werte. Diese Ergebnisse lassen sich so interpretieren, dass sich im „Necking“-Bereich der Probe Hohlräume bilden, die unterschiedliche Abmessungen in allen drei Raumrichtungen haben. Zwar ist auch hier schon die Ausdehnung in Verstreckrichtung am größten, aber sie haben noch eine eher flächige Struktur („ähnlich Crazes“ mit größerer Ausdehnung entlang der y -Richtung). Mit zunehmender Deformation werden auch diese Hohlräume in die Länge gezogen und ähneln schließlich eher einem Riss entlang der Verstreckrichtung als einer Pore. Die zum Teil starken Abweichungen an den Rändern der Probe stellen ein noch zu lösendes Problem dar. Sie sind vermutlich auf stärkere Signalfluktuationen zurückzuführen, die sich aus Instabilitäten des Messaufbaus ergeben (Feld- oder Ortsabweichungen) und sich am Rand deutlich dramatischer auf den Fehler niederschlagen (ein Punkt gehört einmal zur Probe und dann wieder nicht).

4.2.3 Bestimmung der Porengröße im Bulk des verstreckten Bereiches

Schließlich können aus den Diffusionstensoren auch die räumlichen Einschränkungen und damit die Porengrößen abgeschätzt werden. Der scheinbare Diffusionskoeffizient D_{app} wird nämlich für lange Diffusionszeiten Δ gemäß der Einstein-Smoluchowski-Gleichung 2.66 (siehe Kapitel 2.6.4) von der Größe der Einschränkung a bestimmt (siehe Gleichung 4.2).

Folglich gilt:

$$D_{\text{app}} = \frac{a^2}{12\Delta} \quad \text{für} \quad \Delta \gg \frac{a^2}{2D}. \quad (4.2)$$

Für eine Abschätzung der Porengrößen wurden deshalb die diagonalisierten Diffusionstensoren gemäß Gleichung 4.2 in einen „räumlichen Einschränkungstensor“ umgeformt. Da, wie in Abbildung 4.8 gesehen, die Richtungen der Eigenvektoren für den interessanten Bereich der Probe parallel zu dem Laborkoordinatensystem sind, werden in der folgenden Abbildung 4.9 nur die Eigenwerte des „räumlichen Einschränkungstensors“ (sowie ihre Beträge in der Ebene und im Raum) dargestellt.

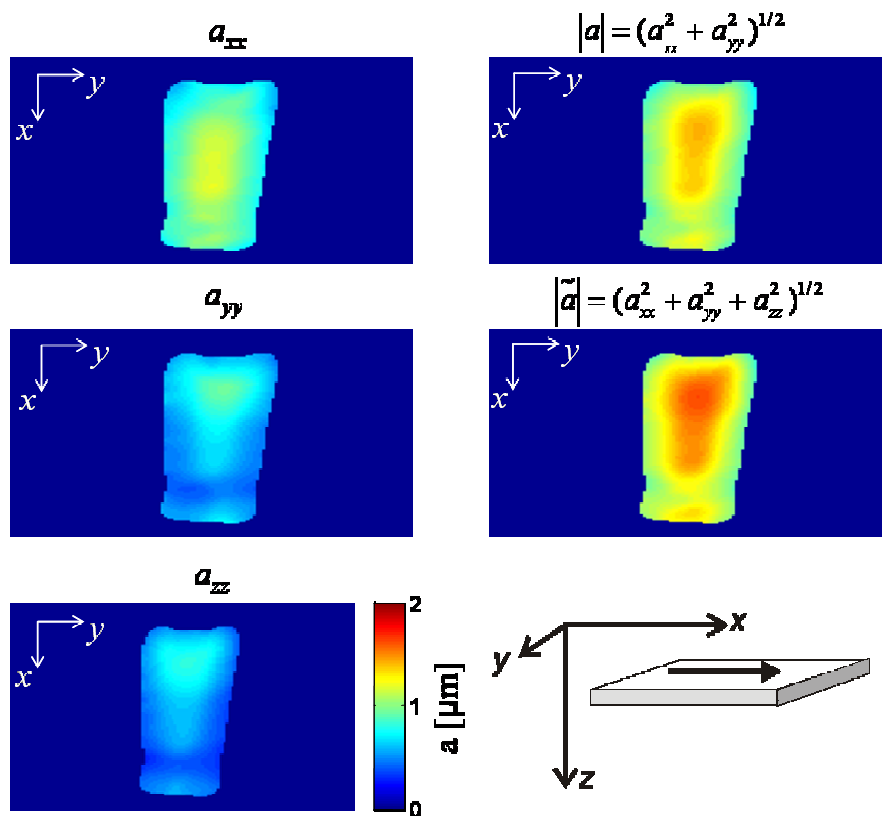


Abbildung 4.9: Darstellung der strukturellen Dimensionen der räumlichen Einschränkung der Selbstdiffusion. Gezeigt sind die Eigenwerte des umgeformten Selbstdiffusionstensors (links), die im Wesentlichen zum Laborkoordinatensystem parallel sind. Die Bilder auf der rechten Seite zeigen den Betrag in der Ebene bzw. im Raum.

Wie bereits aus den Voruntersuchungen in Kapitel 3.1 erwartet wurde, finden sich „Porenabmessungen“ im Bereich von einigen hundert Nanometern bis einigen Mikrometern. Der Betrag der Porengröße (mittleres Volumen) variiert dabei im plastisch deformierten Bereich kaum. Die Vorzugsrichtung ändert sich allerdings vom „necking“ in den verstreckten Bereich erheblich. Auffällig ist dabei, dass die Verformung dieser Hohlräume anscheinend ausschließlich in der xy -Ebene stattfindet. Es zeigt sich, dass die lichtmikroskopisch nachgewiesenen Strukturen auf der Probenoberfläche (vgl. Abbildung 3.5b) sich nur insofern bestätigen, als dass Querkomponenten in den Hohlräumen insbesondere im Übergangsbereich vorhanden sind, diese sich aber im plastisch deformierten Strang zurückbilden. Ein „faseriges“ Modell entspricht eher den Beobachtungen, die für das gesamte Probenvolumen gemacht wurden.

4.3 NMR-Bildgebung an industriellen Werkstücken

Industriell relevant ist eine Methode natürlich nur dann, wenn die Ergebnisse an Modellsystemen auf reale Werkstücke übertragen werden können. Deshalb soll im Folgenden versucht werden, Wasser in Bereichen starker mechanischer Belastung mit NMR-Bildgebung nachzuweisen. Die hierzu verwendeten Formteile, die zum Teil starken mechanischen Belastungen ausgesetzt wurden, stammen alle von der BASF AG.

4.3.1 Detektion beschädigter Bereiche

Beim ersten untersuchten Formteil handelt es sich um ein Zahnrad, das zur Verstellung der Position in einem Autositz verwendet wurde. Die untersuchten Beschädigungen sind normale Verschleißerscheinungen, wie sie durch ständiges Verstellen des Autositzes verursacht werden. Auf dem gesamten Zahnradkranz waren schon optisch deutlich beschädigte Bereiche, insbesondere an den „Zahnspitzen“, zu erkennen. Ein Zerschneiden des Zahnrades war notwendig, da die apparativen Möglichkeiten fehlten, um das Gesamtstück zu untersuchen. Die dargestellte Probe ist 2.7 cm lang, 1.8 cm breit und 1.8 cm dick. Abbildung 4.10 zeigt das NMR-Bild dieses Zahnradsegments, das einem Photo des Zahnrades überlagert ist. Bei diesem NMR-Bild handelt es sich um ein Schnittbild normal zur y-Achse (aus einem 3D-Datensatz), das mit der Magischen-Sandwich-Echo-Sequenz (siehe Kapitel 2.4.4) aufgenommen wurde.

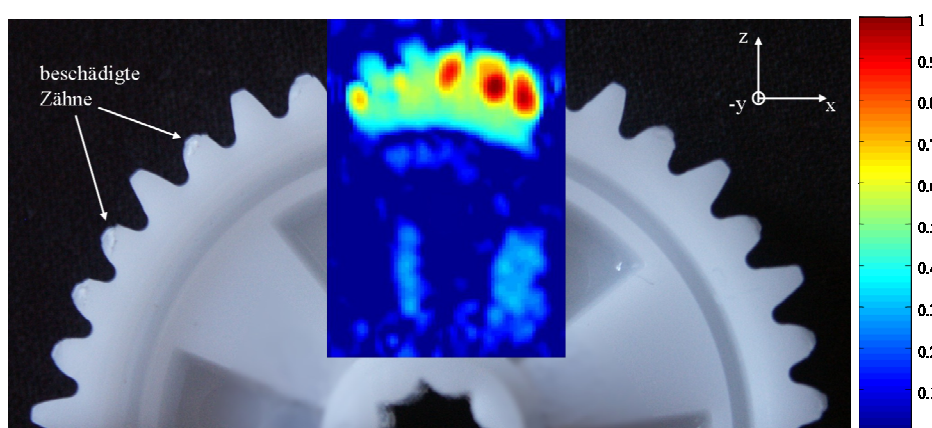


Abbildung 4.10: Überlagerung eines NMR-Bildes mit einer fotografischen Aufnahme eines mechanisch belasteten POM Zahnrades. Bei dem NMR-Bild handelt es sich um einen Schnitt durch einen 3D-Datensatz, der mit einem Magischen-Sandwich-Echo aufgenommen wurde. Der Farbverlauf entspricht einer logarithmischen Intensitätsverteilung.

Die beschädigten Zähne sind deutlich durch höhere Intensitäten (rote Bereiche) zu erkennen. Die logarithmische Intensitätsverteilung wurde gewählt um im Folgenden das Zahnrad dreidimensional orts aufgelöst darzustellen. Dazu ist es nötig, den dynamischen Intensitätsbereich der Messung zu komprimieren, um ein „rendering“ der Oberfläche als Isosurface zu ermöglichen, was dann eine dreidimensionale Darstellung des Zahnradsegments erlaubt. Abbildung 4.11 zeigt eine solche Darstellung (Grauwerte), der wiederum eine farbige Präsentation der höheren Intensitäten (eingelagertes Wasser) transparent überlagert wurde. Daraus wird deutlich, dass Wasser sich ausschließlich in den beschädigten Zähnen einlagert. Daneben existieren aber auch noch „gesunde Zähne“. Diese Zuordnung korreliert sehr gut mit dem optisch festgestellten Schadigungsgrad. Die in Kapitel 3.1 ermittelten Ergebnisse zur erhöhten Wasseraufnahme in den deformierten Bereichen der POM Proben werden durch diese Untersuchung eindrucksvoll bestätigt.

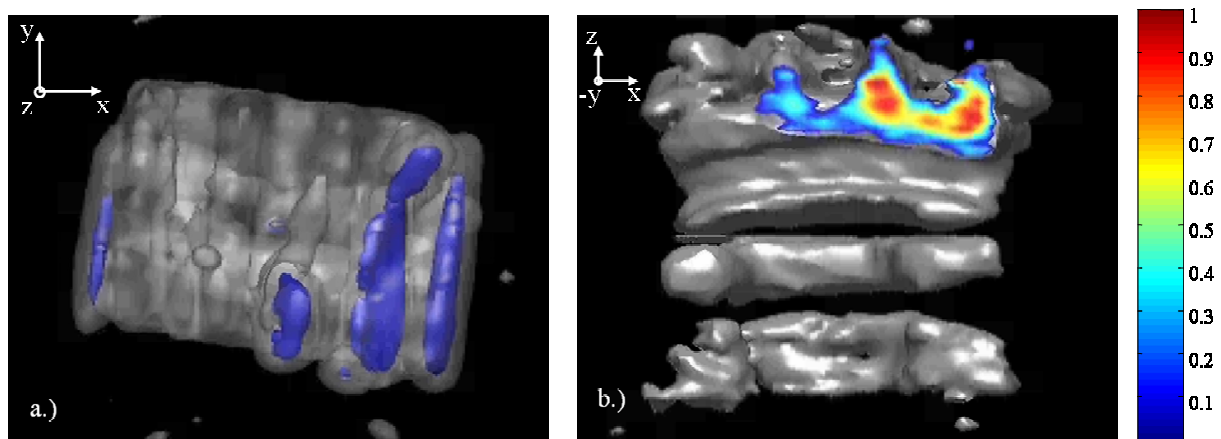


Abbildung 4.11: 3D-Magische-Echo Aufnahme des Zahnradsegmentes mit einer logarithmischen Intensitätsverteilung (Details der Darstellung siehe Text). Die Koordinatensysteme in den Abbildungen erklären die Orientierungen der jeweiligen Ansicht.

Bauteil aus einer Spülmaschine

Um ein Bauteil zu untersuchen, dessen Einsatz in feuchter und heißer Atmosphäre erfolgt, wurden Spülmaschinenbauteile als Proben ausgewählt. Zwei Bauteile wurden untersucht, die aus unterschiedlichen Chargen stammten. Ansonsten hatten sie aber die gleichen Abmessungen und unterschieden sich lediglich durch ein zusätzliches Loch in der Seitenwand (siehe Abbildung 4.12a und c). Rein optisch war die Oberfläche des Bauteils B wesentlich inhomogener, was durch stärkere Schrumpfung nach dem Spritzguss erklärt werden konnte, jedoch wurden seitens der BASF AG keine weiteren Informationen zur Herstellungsweise bzw. den Prozessparametern freigegeben, so dass an dieser Stelle keine konkreten Aussagen getroffen werden können.

Die vorher noch nicht mechanisch belasteten Proben wurden 12h lang in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur gelagert.

Abbildung 4.12b und d zeigen wiederum Schnittbilder durch einen 3D-Datensatz einer Spin-Echo-Bildgebungssequenz (siehe Kapitel 2.4.1). Gezeigt sind jeweils zwei unterschiedliche Positionen aus dem unteren und dem oberen Bereich der Proben. Bauteil A zeigt dabei über den gesamten Probenbereich eine homogene und geringe Intensität. Mit Ausnahme des gelben Ovals in Abbildung 4.12b-oben das die Position einer Öse wiedergibt, die während der Probenpräparation verletzt werden musste, um ein Nylonseil zu entfernen. Bauteil B zeigt im Unterschied zu A deutlich lokale Konzentrationsschwankungen des eingelagerten Wassers, insbesondere entlang der dünneren Teile der Probe (siehe Abbildung 4.12d unten). Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit das Eindiffundieren von Wasser in Probe B begünstigt.

Da diese Bauteile ausschließlich hohen Temperaturen und sehr hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind, ist die Annahme zulässig, dass die Herstellungsbedingungen von Bauteil B ungünstiger für den Einbau in Spülmaschinentüren ist, da sie das Eindringen von Wasser begünstigt und die mechanische Stabilität verringert (siehe Kapitel 3.1.1).

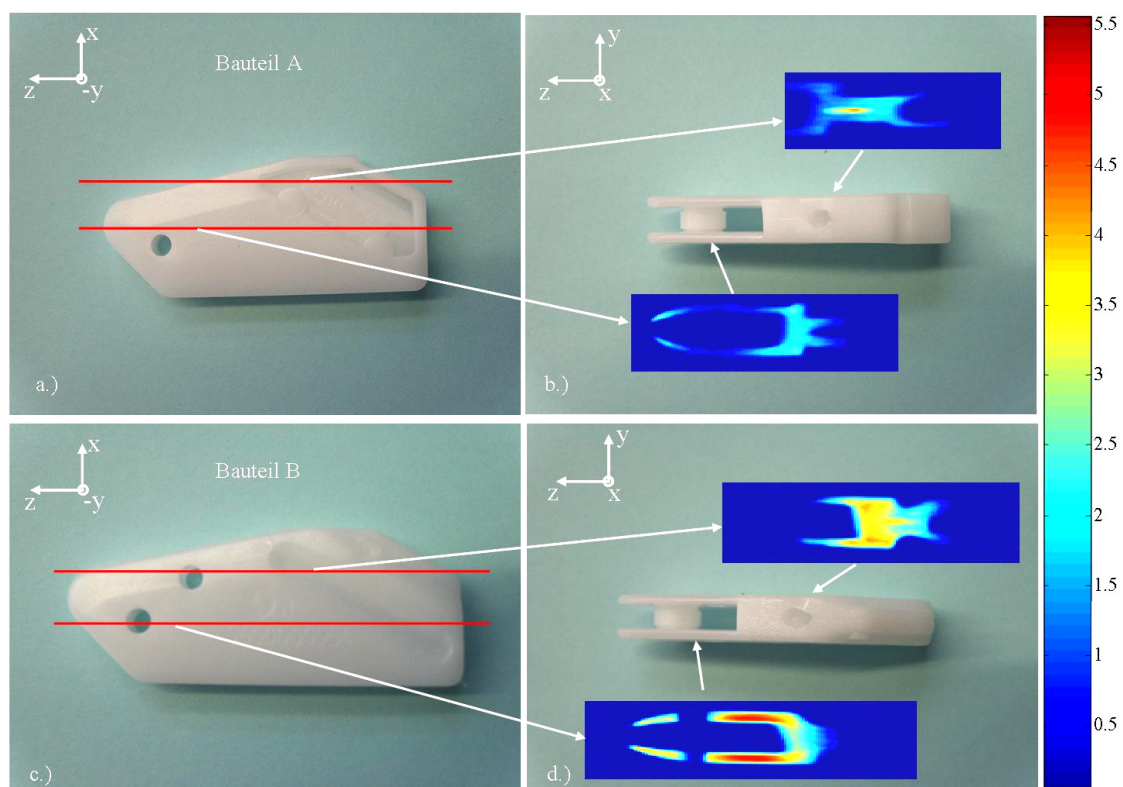


Abbildung 4.12: Spin Echo Schnittbilder eines Bauteils aus einer Spülmaschinentür. a) Photo von Bauteil A. b) Zwei NMR-Bilder (xz -Ebene) an verschiedenen Positionen in Bauteil A. Die Lage der Schnitte (rote Linien) ist mit Pfeilen zugeordnet. c) Photo von Bauteil B. d) Die gleiche Darstellung wie in b) in der yz -Ebene.

Gardinenhalter

Zuletzt werden die Spin-Echo Aufnahmen von Gardinenhaltern im unbelasteten und belasteten Zustand vorgestellt. Die geringe Größe des Bauteils gestattete dabei die mechanische Belastung „in-situ“ durchzuführen. Hierzu wurde der Bügel aufgebogen und in einem speziellen Probenhalter aus PTFE (siehe Abbildung 4.13) fixiert. Für diese Messreihe standen nur zwei Proben von der BASF zur Verfügung. Eine der Proben wurde im ursprünglichen Zustand belassen (referenziert als „unbelastete“ Probe). Dies hatte aber zur Folge, dass die andere Probe für Testmessungen mehrfacher Belastung und Wasserlagerung ausgesetzt wurde. Diese Vorversuche führten dazu, dass schon im Vorfeld der hier gezeigten NMR-Messung Mikrostrukturen in dieser Proben induziert wurden. Dies wird bekanntermaßen eine höhere Einlagerung von Wasser zur Folge haben, sodass die beiden Gardinenhalter vor der NMR-Messung keinen gemeinsamen Ausgangszustand hatten.

Die Proben wurden vor der NMR-Aufnahme 4h in Wasser gekocht. Danach wurde die vorbelastete Probe in den PTFE-Probenhalter eingesetzt, aufgebogen und vermessen. Diese Spannungsposition (Abbildung 4.13b) wurde während der NMR-Messung beibehalten. In Abbildung 4.14a ist das Spin-Echo Bild der unbelasteten Probe dargestellt.

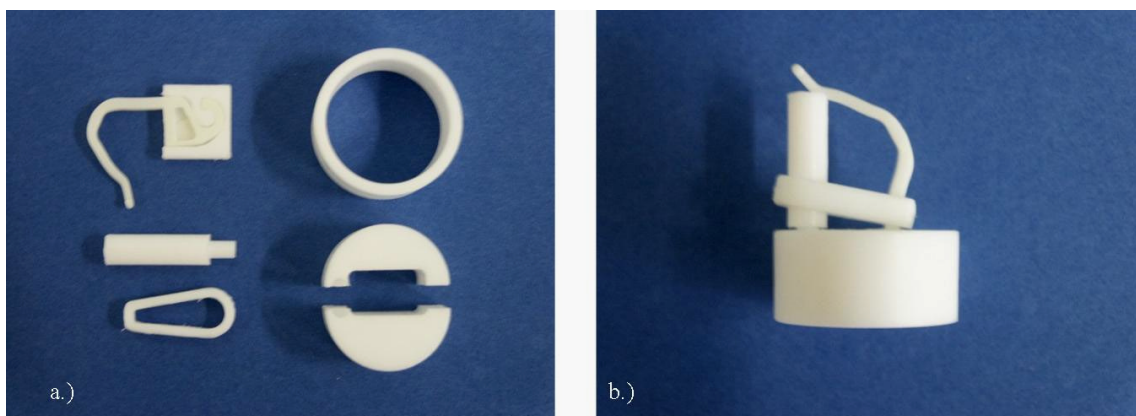


Abb. 4.13: Photographien des speziell für dieses Experiment entworfenen und gebauten Probenhalters aus PTFE. a) Einbau der Probe und Einzelteile. b) Zusammengesetzter Zustand mit der Probe im mechanisch belasteten Zustand.

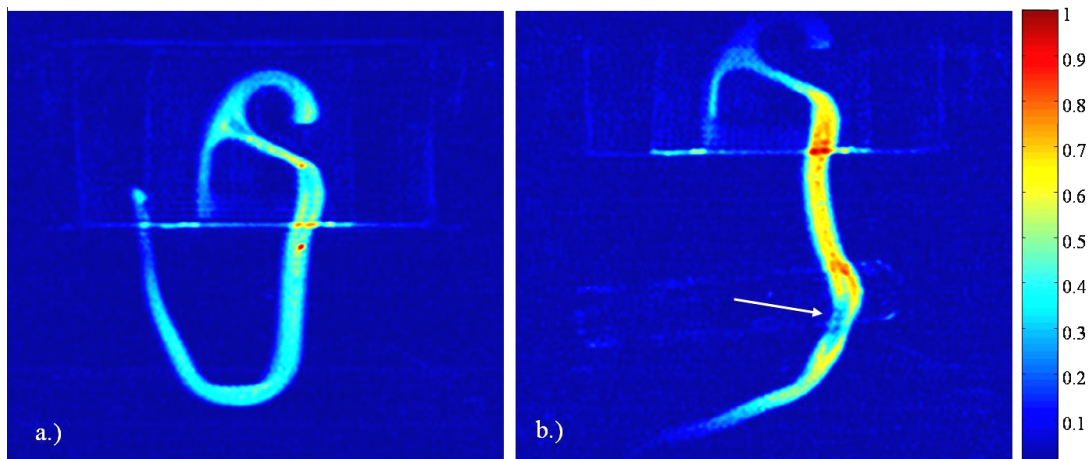


Abbildung 4.14: a) Spin-Echo Aufnahme eines unbelasteten Gardinenhalters. b) Unter gleichen Bedingungen vermessener, unter „Spannung“ stehender Gardinenhalter.

Die Protonenintensität in der unbelasteten Probe ist weitestgehend homogen. Somit sind offenbar keine lokal beschädigten Bereiche vorhanden. Bei der belasteten Probe ist dies nicht der Fall. In Abbildung 4.14b zeigt sich eine weitgehend homogene Intensitätsverteilung über den gesamten Bügelbereich, die jedoch wesentlich höhere Intensitäten als im unbelasteten Zustand aufweist. Diese sind auf die oben erwähnten Versuche in Vorfeld zurückzuführen, die wiederholte Deformation des Bügels hat zu Mikrorissen geführt, die in einer besseren Wassereinlagerung resultieren. Eine Ausnahme zeigt sich jedoch an der Stelle, die der maximalen Deformation unterliegt (in Abbildung 4.14b mit einem Pfeil gekennzeichnet). Diese Schwachstelle wurde im Vergleich zur restlichen Probe weiß (möglicher Weißbruch), was auf die Zunahme des teilkristallinen Anteils in der Probe sowie auf die Bildung von Rissen, Crazes und Poren hinweist (irreversible Verstreckung, vgl. Kapitel 3.1.4 und 4.2.3). In Abbildung 4.14b erscheint diese Stelle nun aber deutlich weniger intensiv. Diese Beobachtung wird damit erklärt, dass die Probe im Unterschied zu allen vorherigen Experimenten während der Messung unter Spannung gehalten wurde. Dadurch weiten sich die bereits vorhandenen Poren aber weiter auf (ein Effekt der auch optisch gut verfolgt werden kann). Dadurch kommt es in diesem Bereich zu einer beschleunigten Verdunstung, so dass schon während der Messung das meiste Wasser an dieser Stelle entweicht.

In den Vorversuchen (siehe Anhang G) wurde zur Bestätigung dieser Vermutung die Probe im Anschluss in der verstreckten Position erneut kurz für 2 Stunden „gewässert“. Danach ist an der Position der Schwachstelle nun wieder durch ein erhöhtes Signal erkennbar, da nun Wasser sich dort eingelagert hat, wo die größte Beschädigung vorzufinden ist.

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, NMR-Methoden zur Detektion und Charakterisierung struktureller und morphologischer Veränderungen in mechanisch belasteten POM-Proben zu entwickeln und zu testen. Eine mögliche Anwendung solcher Methoden wäre dann die Detektion von Fehlstellen in industriellen Werkstücken sowohl in der Herstellung als auch während des Gebrauchs.

Deshalb wurde zunächst versucht, physikalische und auch chemische Veränderungen mit mechanischer Belastung zu korrelieren. Hierzu wurde der Kristallisationsgrad mit verschiedenen Methoden bestimmt, wobei sich herausstellte, dass sich selbst bei plastischer Deformation der teilkristalline Anteil an der Gesamtstruktur nur um wenige Prozent erhöht (siehe Kapitel 3.1). Gleichzeitig zeigte sich aber, dass sich die Morphologie durch die irreversible Verformung stark ändert und es zur Ausbildung von faserigen Strukturen mit einem erheblichen Anteil an Kavitäten kommt. Jedoch ließen sich Abmessung und Orientierung dieser Poren mit SAXS, DSC (Schmelzpunktserniedrigung der Proben aufgrund eingeschlossener Lösungsmittel), Licht- sowie Elektronenmikroskopie nicht bestimmen oder blieb auf die Oberfläche beschränkt.

Zusätzlich zeigten insbesondere die NMR-spektroskopischen und relaxometrischen Untersuchungen die Existenz einer hochmobilen Komponente im Polymer, die durch weitere Untersuchungen als Wasser identifiziert wurde (siehe Kapitel 3.1.8). Obwohl nur in geringen Mengen vorhanden, hat das Wasser einen erheblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des POM (siehe Kapitel 3.1.1). Da POM-Formteile in Umgebungen hoher Feuchtigkeit und Temperatur industriell eingesetzt werden, ergab sich die Frage, ob die Einlagerung des Wassers in unterschiedlich stark mechanisch beanspruchten Teilen gleichmäßig erfolgt. Ansonsten könnte die beschleunigte Einlagerung des Weichmachers Wassers lokal zu degenerativen Prozessen führen.

Die mittleren Sättigungskonzentrationen und Diffusionskonstanten wurden gravimetrisch ermittelt und es zeigte sich, dass die Lagerbedingungen einen erheblichen Einfluss auf unbeschädigte sowie beschädigte Proben haben (siehe Kapitel 3.2). Um allerdings lokale Aussagen zur Struktur und Größe der durch Verstreckung entstandenen porösen Strukturen treffen zu können, braucht man orts aufgelöste Verfahren.

Da mit dem Wasser eine hochmobile Komponente als Zielsubstanz und Sonde zur Verfügung steht, können neben einfachen Bildern der lokalen Wasserkonzentration auch

Diffusionskoeffizienten und sogar –tensoren orts aufgelöst gemessen werden, die sich hervorragend eignen, Größe und Orientierung auch größerer Poren (einige hundert Nanometer) über die gesamte Probe zu bestimmen. Es zeigte sich, dass sich größere Poren erst durch die plastische Verformung ausbilden und deren Volumen sich durch weitere Verstreckung nur wenig ändert. Jedoch kommt es mit zunehmender Deformation auch zu einer Verformung der Poren hin zu eher länglichen Strukturen (siehe Kapitel 4.2). Da Größe und Form entscheidend für den Wassertransport sind, kann durch ihre Bildung eine Schädigung des Materials beschleunigt werden. Die gravimetrischen Diffusionskonstanten der Wasseraufnahme bei Normaltemperatur liegen allerdings in der Größenordnung 10^{-12} m²/s (eine Größenordnung niedriger als die eingeschränkte Diffusion in den Poren), woraus sich folgern lässt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Wassertransports durch die Polymermatrix erfolgt, d.h. nicht alle Poren stehen in direktem Kontakt zueinander.

Um die Gültigkeit dieser Beobachtungen mechanisch deformierter Modellproben in die reale Welt mechanisch belasteter, industrieller Formteile zu übertragen, wurden Bauteile untersucht, die zum einen einer extremen Belastung (Gardinenhalter) sowie extremen mechanischen Kräften (Zahnrad) und zusätzlich aggressiven Atmosphären und hohen Temperaturen (Spülmaschinenbauteil) ausgesetzt sind. Es zeigte sich, dass die Methoden geeignet sind, um sowohl mechanisch induzierte äußere Schäden als auch Schäden im Inneren der Proben nachzuweisen.

Es konnte somit gezeigt werden, dass eingelagertes Wasser einen erheblichen Einfluss auf die mechanische Stabilität hat und gleichzeitig zur Detektion eben solcher Fehlstellen benutzt werden kann. Damit steht eine zerstörungsfreie dreidimensionale Messmethode zur Optimierung industrieller polymerer Werkstoffe und Formteile zur Verfügung.

